(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号 特開2002-97465 (P2002-97465A)

(43)公開日 平成14年4月2日(2002.4.2)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	FI		テーマコード(参考)
C 0 9 K 11/06	6 1 0	C 0 9 K 11/06	610	3 K 0 0 7
	6 2 0		620	
	6 3 0		630	
H 0 5 B 33/14		H 0 5 B 33/14	I	3
33/22		33/22	Ι	
		審査請求 未請求	請求項の数4	OL (全39頁)
(21)出願番号	特願2000-289680(P2000-289680)	(71)出顧人 000222	118	
		東洋イ	ンキ製造株式会社	Ł
(22)出願日	平成12年9月25日(2000.9.25)	東京都	中央区京橋2丁目	3番13号
		(72)発明者 菅野	真樹	
		東京都	中央区京橋二丁目	13番13号 東洋イ
		ンキ製	造株式会社内	
		(72)発明者 須田	康政	
		東京都	中央区京橋二丁目	3番13号 東洋イ
		ンキ製	造株式会社内	
		(72)発明者 鬼久保	俊一	
		東京都	中央区京橋二丁目	3番13号 東洋イ
		ンキ製	造株式会社内	
		Fターム(参考) 3K(007 AB03 AB11 C/	A01 CB01 CB03
			DB03 FA01	

(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子材料およびそれを使用した有機エレクトロルミネッセンス素子材料およびそれを使用した有機エレクトロルミネッセンス素子材料およびそれを使用した有機エレクトロルミネッセンス素子材料およびそれを使用した有機エレクトロルミネッセンス素子材料およびそれを使用した有機エレクトロルミネッセンス素子材料およびそれを使用した有機エレクトロルミネッセンス素子材料およびそれを使用した有機エレクトロルミネッセンス素子材料およびそれを使用した有機エレクトロルミネッセンス素子材料およびそれを使用した有機エレクトロルミネッセンス素子材料およびそれを使用した有機エレクトロルミネッセンス素子材料およびそれを使用した有機エレクトロルミネッセンス素子材料およびそれを使用した有機エレクトロルミネッセンス素子材料およびそれを使用した有機エレクトロルミネッセンス素子材料

(57)【要約】

発光効率が高く、繰り返し使用時での安定性の優れた有機EL素子の提供すること。

【課題】

【解決手段】下記一般式[1]で示される有機エレクトロルミネッセンス素子材料。

一般式[1]

【化1】

[但し、 $\mathbb{R}^1 \sim \mathbb{R}^1$ -の内の少なくとも7個はアリール基であり、かつ、 $\mathbb{R}^1 \sim \mathbb{R}^4$ が全て同時に水素原子となるこ

とはない。〕

【特許請求の範囲】

【請求項1】下記一般式[1]で示される有機エレクトロルミネッセンス素子材料。

一般式[1] 【化1】

[但し、式中 $R^{1}\sim R^{12}$ はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、または、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アミノ基および複素環残基からなる群より選ばれる置換もしくは未置換の有機残基を表し、 $R^{1}\sim R^{12}$ は近接した置換基同志で結合して新たな環を形成してもよい。また、 $R^{1}\sim R^{12}$ の内の少なくとも7個は、置換もしくは未置換のアリール基であり、かつ、 $R^{1}\sim R^{4}$ が全て同時に水素原子となることはない。〕

【請求項2】 一対の電極間に発光層を含む少なくとも一層の有機化合物薄膜を形成した 有機エレクトロルミネッセンス素子において、少なくとも一層が請求項1記載の有機エレクトロルミネッセンス素子材料を含有する層である有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項3】 一対の電極間に発光層を含む複数層の有機化合物薄膜を形成した有機エレクトロルミネッセンス素子において、発光層が請求項1記載の有機エレクトロルミネッセンス素子材料を含有する層である有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項4】 一対の電極間に発光層を含む複数層の有機化合物薄膜を形成した有機エレクトロルミネッセンス素子において、発光層と陽極との間の正孔注入帯域中の少なくとも一層が請求項1記載の有機エレクトロルミネッセンス素子材料を含有する層である有機エレクトロルミネッセンス素子。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は平面光源や表示に使用される有機エレクトロルミネッセンス(EL)素子に関するものである。

[0002]

【従来の技術】有機物質を使用したEL素子は、固体発 光型の安価な大面積フルカラー表示素子としての用途が 有望視され、多くの開発が行われている。一般にEL素 子は、発光層および該層をはさんだ一対の対向電極から 構成されている。

【0003】発光は、両電極間に電界が印加されると、

陰極側から電子が注入され、陽極側から正孔が注入される。さらに、この電子が発光層において正孔と再結合し、エネルギー準位が伝導帯から価電子帯に戻る際にエネルギーを光として放出する現象である。

【0004】従来の有機EL素子は、無機EL素子に比べて駆動電圧が高く、発光輝度や発光効率も低かった。また、特性劣化も著しく実用化には至っていなかった。【0005】近年、10V以下の低電圧で発光する高い蛍光量子効率を持った有機化合物を含有した薄膜を積層した有機EL素子が報告され、関心を集めている(アプライド・フィジクス・レターズ、51巻、913ページ、1987年参照)。

【0006】この方法では、金属キレート錯体を蛍光体層、アミン系化合物を正孔注入層に使用して、高輝度の緑色発光を得ており、6~7 Vの直流電圧で輝度は100cd/m²、最大発光効率は1.51m/Wを達成して、実用領域に近い性能を持っている。しかしながら、現在までの有機EL素子は、構成の改善により発光強度は改良されているが、未だ十分な発光輝度は有していない。また、繰り返し使用時の安定性に劣るという大きな問題を持っている。

[0007]

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、発光効率が高く、繰り返し使用時での安定性の優れた有機E し素子の提供にある。本発明者らが鋭意検討した結果、一般式[1]で示される化合物の有機Eし素子材料を少なくとも一層に使用した有機Eし素子の発光効率が高く、繰り返し使用時での安定性も優れていることを見いだし本発明に至った。

[0008]

【課題を解決するための手段】即ち、本発明は、下記一般式[1]で示される有機エレクトロルミネッセンス素子材料に関する。

【0009】一般式[1]

[0010]

【化2】

【0011】[但し、式中 $R^{1}\sim R^{12}$ はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、または、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アミノ基および複素環残基からなる群より選ばれる置換もしくは未置換の有機残基を表し、 $R^{1}\sim R^{12}$ は近接した置換基同志で結合して新たな環を形成してもよい。また、 $R^{1}\sim R^{12}$ の内の少なくとも7個は、置換もしくは未置換のアリール基であり、かつ、 $R^{1}\sim R^{4}$ が全て同時に水素原子となることはない。〕

また、本発明は一対の電極間に発光層を含む少なくとも 一層の有機化合物薄膜を形成した有機エレクトロルミネ ッセンス素子において、少なくとも一層が上記有機エレ クトロルミネッセンス素子材料を含有する層である有機 エレクトロルミネッセンス素子に関する。

【0012】また、本発明は一対の電極間に発光層を含む複数層の有機化合物薄膜を形成した有機エレクトロルミネッセンス素子において、発光層が上記有機エレクトロルミネッセンス素子材料を含有する層である有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。

【0013】また、本発明は一対の電極間に発光層を含む複数層の有機化合物薄膜を形成した有機エレクトロルミネッセンス素子において、発光層と陽極との間の正孔注入帯域中の少なくとも一層が上記有機エレクトロルミネッセンス素子材料を含有する層である有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。

[0014]

【発明の実施の形態】本発明の一般式[1]で表される 化合物中のR・トR¹¹は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、または、下記に示す置換もしくは未置換の 有機残基を表す。

【0015】木発明の有機残基とは、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アミノ基および複素環残基が挙げられる。

【0016】本発明におけるアリール基としては、フェニル基、ピフェニル基、ターフェニル基、クオーターフェニル基、ロー、mー、およびpートリル基、キシリル基、ロー、mー、およびpークメニル基、メシチル基、ペンタレニル基、インデニル基、ナフチル基、ピナフタレニル基、ターナフタレニル基、クオーターナフタレニ

ル基、アズレニル基、ヘブタレニル基、ビフェニレニル基、インダセニル基、フルオランテニル基、アセナフチレニル基、アセアントリレニル基、フェナレニル基、フルオレニル基、アントリル基、ビアントラセニル基、ターアントラセニル基、クオーターアントラセニル基、アントラキノリル基、クリセニル基、トリフェニレニル基、ピレニル基、クリセニル基、オフタセニル基、ペンタフェニル基、ペンタセニル基、テトラフェニレニル基、ヘキサフェニル基、ヘキサセニル基、ルビセニル基、コロネニル基、トリナフチレニル基、イブタフェニル基、ヘプタフェニル基、ヘプタフェニル基、ヘプタフェニル基、ヘプタセニル基、トリナフチレニル基、オバレニル基等がある。

【0017】また、本発明における複素環残基として は、チエニル基、ベンゾ [b] チエニル基、ナフト [2,3-b] チエニル基、チアントレニル基、フリル 基、ピラニル基、イソベンゾフラニル基、クロメニル 基、キサンテニル基、フェノキサチイニル基、2H-ピ ロリル基、ピロリル基、イミダゾリル基、ピラゾリル 基、ピリジル基、ピラジニル基、ピリミジニル基、ピリ ダジニル基、インドリジニル基、イソインドリル基、3 H-インドリル基、インドリル基、1H-インダゾリル 基、プリニル基、4 Hーキノリジニル基、イソキノリル 基、キノリル基、フタラジニル基、ナフチリジニル基、 キノキサニリル基、キナゾリニル基、シンノリニル基、 プテリジニル基、4 a H-カルバゾリル基、カルバゾリ ル基、β-カルボリニル基、フェナントリジニル基、ア クリジニル基、ペリミジニル基、フェナントロリニル 基、フェナジニル基、フェナルサジニル基、イソチアゾ リル基、フェノチアジニル基、イソキサゾリル基、フラ ザニル基、フェノキサジニル基、イソクロマニル基、ク ロマニル基、ピロリジニル基、ピロリニル基、イミダゾ リジニル基、イミダゾリニル基、ピラゾリジニル基、ビ ラゾリニル基、ピペリジル基、ピペラジニル基、インド リニル基、イソインドリニル基、キヌクリジニル基、モ ルホリニル基等がある。

【0018】また、本発明におけるアルキル基としては、メチル基、エチル基、n-およびiso-プロピル基、n-、iso-、sec-、およびtert-ブチル基、n-、iso-、neo-、およびtert-ペンチル基、n-、iso-、およびneo-ヘキシル基、ベンジル基等がある。

【0019】本発明におけるアミノ基としては、1級アミノ基、モノアルキルアミノ基、モノアリールアミノ基、モノ複素環残基アミノ基、ジアルキルアミノ基、ジャリールアミノ基、ジ複素環残基アミノ基、アルキルアリールアミノ基、アルキル複素環残基アミノ基、アリール複素環残基アミノ基が挙げられる。

【0020】一般式[1]で表される化合物中、R1~R12の有機残基は、他の置換基に置換されていても構わない。置換基の種類としては、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアルキルチオ基、置換もしくは未置換のアミノ基、置換もしくは未置換のアルキルチョン基がある。

【0021】本発明において、一般式[1]で表される 化合物は、例えば次のような方法で合成することが出来 る。なお、一般式[1]で表される化合物の合成法は、 これらに限定されるものではない。

【0022】イソベンゾフラン誘導体をジブロモエチレンと反応させ、ジブロモナフタレン誘導体を合成する。 このジブロモナフタレン誘導体をイソベンゾフラン誘導体と反応させ、一般式[1]で表される化合物を合成する。

[0023]

【実施例】<u>1, 4, 5, 6, 7, 10, 11, 12, 13-オクタフェ</u>ニルナフタセンの合成法

2. 3. 6, 7-テトラフェニルイソベンゾフラン3 g(7.1 m mol)と1. 2-ジブロモエチレン2.6 g(14.2 mmol)とp-トルエンスルホン酸50 mgとを、キシレン15 ml中で1 2時

間加熱環流した。その後、メタノール15 ㎡を加え、析 出した固体を櫨取し、ベンゼンーエタノールで再結晶す ることで2, 3-ジブロモ-1, 4, 5, 8-テトラフェニルナ フタレン2.8 gを得た(収率67%)。次に、2, 3-ジブロモ-1, 4, 5.8-テトラフェニルナフタレン6.8 g(11.5 mmol) と2, 3, 6, 7-テトラフェニルイソベンゾフラン4.7 g(1 1.1 mmol)とをテトラヒドロフラン100 mlに溶解し、-78 ℃でn-ブチルリチウム0.73 g(11.4 mmol)を滴下し、室 温まで加温し、12時間撹拌する。反応終了後、水100 mlを加え、さらにヘキサン100 mlを加えて0℃まで冷却 して、析出した固体を櫨取する。この析出固体をベンゼ ン~エタノールで再結晶することで5、12-エポキシ-1、 4, 5, 6, 7, 10, 11, 12オクタフェニルナフタセン8.2 gを得た(収率89%)。次に、5,12-エボキシ-1,4,5,6, 7, 10, 11, 12オクタフェニルナフタセン8.5 g(10.2 m mol)をクロロホルム50 mlに溶解し、-78℃で臭化アルミ ニウム0.4 g(3.75 mol)を含むジブロモメタン溶液3.75 mlを滴下し、室温まで加温する。反応終了後、5%二亜 硫酸ナトリウム水溶液25 mlを加え、有機層を分離し、 硫酸マグネシウムで乾燥を行う。有機層をエバポレーシ ョンし、残留物をベンゼンーエタノールで再結晶するこ とで、1, 4, 5, 6, 7,10, 11, 12. 13-オクタフェニル ナフタセン6.6 gを得た(収率80%)。

【0024】本発明の化合物の代表例を表1に具体的に 例示するが、本発明は以下の代表例に限定されるもので はない。

【0025】表1

【表1】

化合物	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷	R ⁸	R ^{\$}	R ¹⁰	R ¹¹	R ¹²
1	н	-⊘	- ◆>	-(2)	- ⊘	-(3)	-	-0	н	н	н	н
2	~	-⟨ >	- ⊘	~♡	-⟨ >	- (2)	-⟨ >	-	н	н	н	н
3		-(2)	~	~>	н	-	-(2)	-	Н	н	н	Н
4	→ ②	~>	~ >				-(3)	-(2)	-(2)	-(2)	-	-(2)
5	-(3)	-€>	(-⟨□⟩		→ ②		- ⊘	-	-	н	н
6	(2)	→	н	н	-⟨♪	-<>>	→	-⟨ >	-⟨ _>	-⟨ ③	-	-(2)
7		н	н	н	-(2)	→②	-			-(3)	н	н
8		н	н	н		-<>>	- ◆>		- (2)	Н	н	-(2)

[0026]

化合物	R¹	R²	R³	¹R⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷	R ⁸	R ⁹	R ¹⁰	R ¹¹	R ¹²
9	-		н	н	-⟨⊃ ⟩	- ◆>	-	-	н	Н	-(2)	-0
10	-<>>	-🖎	н	н	-(_)	→	-⊘	-<>	- (2)	-⟨ _)	н	Н
11	~>	-©	~	- ⊘	- ⊘	- <□	-🗘	-(3)	СН3	СН3	н	н
12	-⟨ >		~ ♡	\bigcirc		~>	-⊘	-<>	СН3	Н	CH ₃	н
13	-⟨ >		~♡	-⟨ >			~	-⟨ _>	CH ₃	н	н	CH ₃
14	-⟨ >		~()	~ >	-<□>			-{}	осн3	осн _з	н	н
15	~♡		~			-⟨ >	~ >	-(_)	OCH3	н	OCH3	н
16		~	-⟨_⟩	~>	-(2)	→ ②		~(<u>></u>)	осн,	н	н	осн,

[0027]

化合物	R ¹	R ²	R³	R ⁴	R ⁵	₽ª	R ⁷	R ⁹	R°	R ¹⁰	R ¹¹	R12
17	-(2)	- <□>	-⟨ >	~>	-	-⟨⊃	-	-	сн,	СН₃	СН3	сн,
18	- ◆>	→ □	-	-	-⟨ >	-	-<>>	- <□>	СН₃	н	н	н
19	-⟨ >	-	- ②	-	-⟨ >	-⟨⊃ >	-⟨ >	-€>	осн3	осн3	осн	осн,
20	~	- <□	-(2)				~ ○	-⟨_⟩	осн _з	Н	н	н
21	P	((-⟨ >	-⟨ >	- ♥	-	~	€СН₃	SCH ₃	SCH ₃	SCH,
22			~ >	~(_)	~(2)	→ ②	- ⟨⊃⟩	~	SCH₃	н	н	н
23			-⟨ □⟩	-⟨♪	-⟨♪	-⊘	-(_)	<u>-()</u>	SCH ₃	SCH ₃	н	н
24		-⟨ >	→	-⟨♪	-⟨♪	-⟨♪	-⟨ >	-⟨ >	SCH ₃	н	SCH₃	н

[0028]

化合物	R [‡]	R ²	R3	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷	R ^B	R₽	R ¹⁰	R ¹¹	R ¹²
25	-()	-(_)	- ⊘	-	~>	-€>	-(2)	-	SCH ₃	н	н	SCH ₃
26	сн,	CH3	СН3	CH3	-⟨ >	~>	-⊘	-(2)	-⊘	-	-€>	-0
27	СН₃	н	Н	н	-<>>		-(2)	-	-<>	-⟨ >	-	-(2)
28	СН₃	СН₃	н	н	-⟨⟩	?	()	-⟨ >	- (3)	-⟨ >	-⟨ >	-(3)
29	СН3	н	СН₃	Н	-⟨ >		- ()	~ >	-(_)		~>	- <□
30	CH ₃	н	н	CH₃	-(_)	-⟨ >	~		Ø		-⊘	-(2)
31	OCH3	OCH ₃	OCH3	OCH3				→ ③	~ >	-⟨ >	~	-0
32	осн3	н	н	н	-⟨>	-⟨ >	- ♡	-⟨ >	~>	-(3)	-⟨ >	~

[0029]

化合物	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷	R ⁸	R ^g	R ¹⁰	R ¹¹	R ^{t2}
33	осн3	ОСН3	н	н	- (2)	√ >	-⟨⊃ >	-<>	-<>>	-(2)	-(2)	-<>>
34	осн,	н	осн _з	н		9	~	-()	-⟨ >	-(2)	-(2)	-
35	OCH3	н	н	осн3			()	-<>>	-⟨ >	- ◆	- ♡	-⊘
36	śсн	SCH ₃	SCH ₃	SCH3			~	-			-©	~ ♡
37	SCH ₃	н	н	н	-	→	-(2)			~	-	-⟨ >
38	SCH ₃	SCH ₃	н	Н				~>	-(2)	- ⊘	~	- ⊘
39	SCH ₃	н	SCH₃	н	()		→ ②	\(\rangle\)	-⟨` ⟩	-(2)	-(2)	-⟨ >
40	SCH ₃	н	н	sсн₃	-⟨_⟩	-<>>	-⟨_⟩	~	-⟨ >	-(2)	-(2)	-(2)

[0030]

化合物	R ¹	R²	R ³	R ⁴	R ⁶	R ^B	R'	R ⁸	R ^g	R ¹⁰	R ¹¹	R ¹²
41	-⊶√>	-⊶۞	~◆	-⊶۞	-	-	-(2)	-(2)	-<>>	-0	-	-0
42	-⊶⊃	н	н	н	~ ♡	-(2)	-🖎	-0	- (2)	-⟨ >	-(3)	-
43	~Ѿ	-⊶(¯)	н	н	~	~>	-(3)	-(2)	-(2)	-(2)	-(_)	-(2)
44	~ ◆◆	н	~◆	Н	-		-⟨ >	-()	-⟨)	-	-	-
45	~◆◆	н	н	Ş	-⟨ >		-⊘		-	→ ③	~	~(2)
48	SCH ₃	SCH ₃	~◆>	~		- ⊘	-(3)	()	\(\rightarrow\)	~	-(2)	- ②
47	CH3	CH3	~◆◆	~◆	-(3)	→ ②	-(3)	-		-(3)	-⟨>	- ♡
48	осн3	осн,	~ ○	(□)	-(3)	-(3)	-	-⟨)	-(2)	-	-(2)	-(3)

[0031]

化合物	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R⁵	R ⁶	· R ⁷	R ^B	R ^a	R ¹⁰	R ¹¹	R12
48	- ⟨_>	-<>>	- <□	~ ⊘	-	-⟨□⟩	-(2)	-(2)	-∘-€	⟨¯⟩	-⊶∢_)	-0-(5)
50	-⟨ >	~ ♡	((-⟨ >	-<>>	-€	-0	-∘-€>	н	н	н
51	-<>>	P		~ ♡	-⟨ >	~	-	~	~◆◆	~◆◆	н	н
52	~ >	(Ŷ				~>		~۞	н	-⊶©	н
53	~ >		~♡			~	()	~ >	~Ѿ	н	н	~ ◆
54	\		\triangleleft	~♡	√ ♡		~	-⟨`)	SСН₃	SCH ₃	- ◇ (\$\)	-⊶(-)
55		-	~	→ ②	-⟨ >	~	~>	-(3)	сн₃	СН	-⊶€	-∘-€
56	~⊘	→	-⟨ >	- ◆>	-⟨ `)	- ⊘	\multimap	(осн,	осн,	- ◇	~ \

[0032]

化合物	R¹	R ²	R³	-R4	R ^{\$}	R [€]	R ⁷	R ⁸	₽₽	R ¹⁰	R ¹¹	R ¹²
57	-⟨ >	~ ⊘	~	-⟨_ >	-⟨ >	√ >		-(_)	-s-⟨¯⟩	-s-€	-s- ⟨ ¯⟩	-s-(¯)
58	- <□	-⟨⊃ ⟩		~ >	~			P	-s-(¯)	н	н	н
59	-⟨ _>	- ◆>		~					-s-(¯)	-s-(¯)	н	н
60	-()	→ ②		P	(-s-(T)	н	-s-(¯)	н
61	\bigcirc	~ >	~ >	~ >	- (_)	~ >	\(\rightarrow\)	-⟨ >	-s-(¯)	н	н	-s-(¯)
62	~	(-		(()			sсн₃	SCH ₃	-s-⟨¯⟩	-s-(¯)
63	\multimap		- <□>			√ ②	-⟨ >	- ♡	сн,	сн₃	-s- (-̄)	-s-€
84	-⟨ _>	~ <u>()</u>	-⟨ >	-(2)	-⟨)	→ ③	-⟨ >	- ⊘	осн,	осн3	-s-€	- s-€

[0033]

化合物	R¹	R ²	R ³	R ¹	R⁵	R ⁶	R ⁷	R ⁸	R ^g	R10	R ¹¹	R ¹²
65	-s-(<u>)</u>	-s-(¯)	-s-(T)	-s-{\bar{\bar{\bar{\bar{\bar{\bar{\bar	-(2)	-(3)	-	-	~(3)	-(2)	-0	-(3)
66	~s-€∑)	н	н	н	-<>>	-<>>	-⊘	-	-0	-	-(2)	-(3)
67	-\$-€	-s -√ >	н	Ĥ	→ ②	-⟨ >	-	~	-⟨ >	~	-<>>	-(2)
68	-s-⟨¯⟩	н	-s-€¯	н	~(2)	→		~	-(_)	-	→②	-(2)
69	-s -⟨ >	н	н	-s-(¯)	-⟨ >	~ >		- (2)	~>	-⟨ >	-⟨ >	-(2)
70	SCH,	SCH₃	-s-(¯)	-\$ -		-<>>	-⟨ >	-⟨ >		~ >	- ◆	-(2)
71	CH₃	CH3	-s-√∑	-\$-{\bar{\bar{\bar{\bar{\bar{\bar{\bar	-(2)	-(2)	→②	-(2)	-⟨♡	~>	-⟨♡	- ◆>
72	OCH ₃	OCH ₃	-s-€	-s-(¯)	-(2)	- ◆>	-	-	-(3)	-(3)	-	-(3)

[0034]

化合物	R¹	R ²	R³	R ⁴	R ⁵		_,			Τ		
	 "	 ^ _	<u> </u>	K	R*	R ⁶	R ⁷	R ⁸	R*	R ¹⁰	R ¹¹	R ¹²
73				-0	-(2)	$\neg \bigcirc$	- (2)		— Д—сн	-{>сн,	-{_}-Сн,	-{_}-Сн,
74	-🗘		-(2)		-⟨ >	\bigcirc	~ >	-0	-{_}Сн₃	Н	н	н
75	-<>>	-©	~♡	-()	~ >	\bigcirc	~ >	- ⊘	{}сн,	-{_}сн,	н	н
76	- <>>	- ⊘	-⟨ >	-⟨ >	- (2)	$\overline{\bigcirc}$	Ø	()	{}Сн _з	. н	— (_ }-сн _з	н
77	-⟨ >		- (2)	- ⊘	- (2)	$\overline{\bigcirc}$			-{_>сн,	н	н	{_}}-сн₃
78		- ⑦	- ②	-⟨ □⟩	-	- ⑤	-	-()	СН3	CH ₃	-{_}сн,	— СУ−сн₃
· 79	- ②		- ⊘			-(3)	-	-(2)	осн	осн,	-{_}сн,	{}сн,
80	-(2)		- ◆>				- ♡	-(2)	SCH ₃	SCH ₃	-{	-СУ-сн,

【0035】

化合物	R¹	R ²	R ^{3.}	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷			- 10	T	. 12
1						-	N.	R ⁸	R⁰	R ¹⁰	R ¹¹	R ¹²
81	—{_} -сн,	— >_сн	— {_}-сн _з	{_}}-сн,				-	-(2)	$+ \bigcirc$		
82	-{С}-сн,	н	н	н	~>	-©	- <□	- ♡	-(3)	-0	-	- ⊘
83	-{_}-сн,	{_}-сн,	н	н			~ >	-(3)	-()	- ⑦	-(3)	-
84	—{_} сн,	н	—∕_ У-сн,	н	→	$\overline{\Diamond}$	~ >	- (2)	~ ⊘			- ②
85	-{_}сн,	н	н	—∕_ >-сн,	\Diamond		- ⑦	- (2)	- (2)		~	-0
96	CH ₃	СН₃	– ∕_∑−сн₃	—⟨У-СН₃	- ⊘	$\overline{\bigcirc}$	-⟨⟩	-⟨ □⟩	-()		-(3)	-(3)
67	осн,	OCH ³	-{_}сн,	-{_}сн₃	-(3)	-0	-(2)	- (2)	-(2)	- ⊘	(3)	-0
88	SСН₃	SCH ₃	{_}}-сн,	-С)-сн,	-(2)	-(3)	-0	-(2)	-0	①	(3)	-0

[0036]

化合物	R ¹	R²	R³	R ⁴	R ⁶	R ⁶	R ⁷	R ⁸	R ⁹	R ¹⁰	R ¹¹	R12
89	- ⊘						-0	-©	н	н	н	н
90					~>	\(\rightarrow\)	~	-⊘	н	н	Ħ	н
91	(- ⊘	(()			©	-	Н	H	н	н
92	(-⟨>	→					н	н	н	н
93				<u>-</u>					н	н	н	н
94	- (2)	-⊘	~>	-(2)	-(3)	-(_)	-⟨ >	-	3	8	н	н

[0037]

化合物	R ¹	R ²	Ra	R⁴	R ⁶	R [®]	· R ⁷	R ⁶	₽°	R ¹⁰	R ^{f1}	R ¹²
95	~♡	~>	СНэ	CH₃	(Ŷ		сн	сн₃	3	3
96	sсн ₃	SCH ₃	н	н	~			Ŷ				8
97	осн,	OCH ₃	н	н			~ ⊘	~	-⟨ >	-	~	- ⊘
98	CH₃	СН₃	н	н	(XX)		\bigcirc	\Diamond	Ħ	Н	()	-
99	н	Н	SCH₃	sch.								~
100			СН₃	сн3	~	~	~	~	~>	\(\rightarrow\)	~ ♡	- <□

[0038]

	T		m	T		
R ¹²	I I	Ξ.	ਮੁੰ	ਲੌ	I	Ŧ
2.5	Ξ.	Ŧ	ਤੌਂ	£.	I	Ŧ
g. ë	Ŧ	_ I	£	SH.	ਝੂੰ	F.
2	Ξ	=	£.	CH ₃	£.	된
a _R		P				0
Α,				P		
R ⁶		P		P		
R ⁵				P		9
, gc	0				0	
R	0					
R²	0					
<u>.</u> x			9			
化合物	101	102	103	. 40	105	106

[0039]

R 12	SCH3	SCH ₃	Ŧ	I	OCH	осн
F ₁	SCH ₃ SCH ₃	SCH ₃ SCH ₃	Σ	I	осн, осн,	осн, осн, осн,
R 10		SCH3	SCH ₃	SCH ₃	ОСН	ОСН
g.	sсн ₃	SCH3	SCH ₃	SCH3	осн	ОСН3
g g						
R ⁷				Ŷ		
Re						
Re						
R ⁴						
R.						
R²	-(I)					
R¹	0					
化合物	107	108	109	110	111	112

[0040]

Г			T			
2,42	I	I	ਤੌਂ	OCH.	£.	ਮੁੰ
Ę	f f	I	ફ	OCH.	CH	
å å	1	ОСН	SCH3	SCH ₃ OCH ₃ OCH ₃	OCH3	осн
g.	ОСН3	ОСН	SCH3	SCH3	ОСН3	осн, осн, сн
å.						0
, ъ		P		P		9
8x		P		P		
R ⁵				9		
åz.					0	
°C	P				Ŷ	
R ²			9			
ŗ.	9				0	
(C) (A)	113	114	115	116	117	118

[0041]

-	 		т —			
R 5	I	Ξ	£.	I	CH ₃	S. F.
<u>.</u>	I	I	CH3	I	CH,	ર્ફ
ā.	OCH,	చ్	I	SCH3	осн	I
ex.	ОСН3	£	I	scн ₃	OCH,	I
g.	Ŷ	Ŷ	P	Ŷ		
R,	0	Ŷ	9		0	
æ						
R ⁶			W C			
R						
R³		△				
R ²						
- &	P					
化合物	118	120	121	122	123	124

[0042]

-		 			··		
	R 7	9	P	P	P		0
-	2	9	P	P		Ŷ	0
91.	, L		9		P		P
9	¥		9		P		
. 80	٤	9		P		P	
Α7	=			P		P	
, B					0	0	
å.		0				(P)	0
č		I	=	Ξ	SCH3	£	осн, осн
ů.	\perp	Ι	<u> </u>	Ξ	SCH ₃	CH ₃	ОСН3
R2	1	C2H5 C2H5	128 C ₂ H ₅ C ₂ H ₅	સુ	scн, scн,	н	I
يج	_	L.S.	ξ. S	S. F.	SCH	Ξ	I
化合物		125	128	127	128	129	130

[0043]

R ¹²		0	9	0	P	9
R11				0	0	
R ¹⁰				\(\rightarrow\)		9
R				?		
R ⁸		Pa				
R ⁷		(Pa				
Re						
Rş						осн, осн,
₹	I	CH3	T.	SCH3	CH	осн
R ₃	I	СН3	H	SCH3	СН3	осн
R ²	SCH ₃	I	CH ₃	sсн _з	Ξ	I
<u></u> Æ	SCH3	I	снз	sсн³	Ι	Ŧ
化合物	131	132	133	134	135	138

[0044]

	T	T		7	T	T
R 2	=	ェ	Ξ	ਤੰ	Ξ	I
<u>چ</u>	I	I	Ξ	CH ₃	Ŧ	Ξ
5 5	I	I	CH3	ОСН3	SCH3	бсн
g.	I	I	СН³	осн3 осн3	SCH ₃	осн3
°×		P		0		P
R ⁷		P				
gr gr		9				
. S C				0		
R4			9			
EK.						
R ²	9				9	
æ	P				P	
化合物	137	138	139	140	14	142

[0045]

	Τ			T	r	
R 12	I	I	I	Ę	I	Ξ
ğ	Ŧ	I	Ξ	CH,	I	Ŧ
₽, 5	I	·	GH,	осн, осн	SCH3	осн, осн,
å	Ι	I	CHJ	ОСН	SCH ₃	OCH
g.				Ŷ		Ŷ
R ⁷						Ŷ
, gc						\$
R,						\(\rightarrow\)
₽.						Q _Q
R³					~	
R²					0	
R	\(\rightarrow\)				0	
化合物	143	144	145	146	147	148

[0046]

- 51 ₂ 7		P		>		
<u>-</u> ~		P		<u> </u>) P	
R. ⁴⁰		9			P	
er er		0			P	
, a	P		0			
R,	9					
.g.						
R ⁵	0					
₽	СН3	СН3	осн		I	S
<u>چ</u>	CH ₃	ť	ОСН		I.	SCH ₃
R ₂	Ξ	I	I		осн, осн,	осн ₃
œ.	=	I	r		ОСН	осн ³
化合物	149	150	151		152	

[0047]

- 1							
	R ¹²		P		P		P
	. Bu		.0		Ŷ		P
	R ¹⁰		P		\$		0
	åc						\(\rightarrow\)
:	å	Ŷ					
:	R,						
	₽ B						
	R _s						
	<u>ب</u> د	CH3	СН3	осн	π	SCH ₃	Ξ
	ĒΥ	CH3	C H 3	осн	I	SCH ₃	Ξ
	۳2	Ι	I	I	оснзоснз	I	ясн ₃ всн ₃
	ĞĽ.	I	I	I	осн	I	SCH
	完全	155	156	157	158	159	160

[0048]

		,				
R ¹²		Ŷ		Ŷ		
R.1				9		0
R ¹⁰		P		9		P
R		0		?		P
R					P	
R,					P	
ůc.	9		P			
Rs	0				(
. č	£ E	CH3	ОСН	I	scн ₃	Σ
% €	GH,	£.	осн3 осн3	·I	SCH ₃ SCH ₃	I
Α,	æ .	Ι	I	ОСН	I	SCH ₃
æ	Ξ	I	I	оснзоснз	Ξ	SCH ₃ SCH ₃
化合物	161	162	163	164	165	166

[0049]

	(3)					· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
R ¹²		P		Ŷ		P
R ¹ 1						Ŷ
R ¹⁰				0		Ŷ
R°						Ŷ.
R	9					
R ⁷					Ŷ	
R					P	
% %					P	
₹.	CH3	СН3	осн	x	SCH ₃	I
R3	CH	СН3	ОСН3	I	SCH3	I
R2	I	Ξ	I	170 ОСН3 ОСН3	H	зсн ₃ зсн ₃
ĸ	I	Ξ	Ι	ОСН3	H	SCH3
化合物	167	168	169	170	171	172

[0050]

						
R ¹²		Ŷ		9		Ŷ
P.						
R ¹⁰						Ŷ
R³						Ŷ
R			P		P	
R ⁷			P			
R ⁶	4		P		0	
R			9		0	
♣	CHJ	СН3	осн	π	SCH ₃	H
R³	CH,	СН3	OCH3	I	SCH3	Ξ
R²	· I	T.	I	осн	I	SCH ₃
R.	I	Ξ	I	осн	π	SCH ₃ SCH ₃
化合物	173	174	175	178 OCH ₃ OCH ₃	177	178

[0051]

	·		·	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	
R ¹²	P				©
R ^{‡1}	Ŷ		P		φ.
R ¹⁰			P	0	0
g.				Ŷ	
G.			(1)-cH ₃		
R ⁷		0	C. C.	0	
R				0	Ŷ
R ⁵			P	0	\$
₽.	r	F	Ι	SCH3	x
۳	Ι	સ્	I	SCH	Ŧ
R ²	CH, CH,	I	SCH ₃ SCH ₃	r	c _H
-α	£	Ho ±		Ι	Ę.
化合物	179	180	181	182	183

[0052]

R ¹²	ÇCO	Ŷ	Ŷ		Ŷ
R ¹ 1		P	P		Ŷ
R ¹⁰	<u> </u>	Ŷ	P	Ŷ	Ŷ
R ^g		P	Ŷ	Ŷ	
R ⁸	QCC)				
R ⁷					
%	P			0	\$
R				0	(
₹	Ι	g.	I	SCH ₃	τ
£	Ξ	± £		SCH,	Ι
R ²	Н	I	scн ₃ scн ₃	I	GH,
2		∓ CH³		I	CH ₃
化合物	184	185	186	187	188

【0053】

	 				
R ¹²		Ŷ	P		
£.		P	P		
₽. ē		Ŷ	Ŷ	0	0
8 8	P	Ŷ	P	0	0
a.					
R ⁷					
, R	P				Ŷ
R°				0	0
ž	I	နှ	Ε	SCH3	Ξ
S.	I	CH ₃	Ξ.	SCH	·±
Α,	сн,	· x	SCH ₃ SCH ₃	Ι	£ E
<u>-</u> 2	સુ	H H		r	ર્ક
化合物	189	190	191	192	183

[0054]

					
5. 5	I	I	ОСН3	ਮੂੰ ਨ	Ξ.
R.11	.	r	OCH3	CH3	Ι
R.10	CH ₃	SCH3	Ι	CH³	SCH3
°Z	CH	sсн ₃	Ι	СН3	SCH ₃
B.X	P				
R7	Ŷ				
Re			0		
R5	0				Ŷ
₽4		\(\rightarrow\)	0		
S.		Ŷ	0		
R ²					
<u>.</u> x					
化合物	194	195	196	197	198

[0055]

R ¹²	r	I	осн	CH.	I
=======================================	I	I	осн	£ £	I
50	£.	SCH	r	£ £	SCH ₃
R ₉	ස	SCH3	Ξ	ъ.	SCH ₃ SCH ₃
S.		Ŷ	. 🗘	Ŷ	Ŷ
R ⁷		P	P	P	0
R ⁶		P	Ŷ	Ŷ	
R ₂	(<u>)</u>	P	Ŷ	9	0
₽₩				C2Hs	C2Hs
R³				HZZ-	C2Hs - C2Hs
R ²					
ب					
化合物	198	200	201	202	203

[0056]

			-		
R ¹²	Ξ	I	I	Ī	I
F.	I	т ж		Ξ	Ξ
R ₁₀	() ^z ,	(Ç\Z)			P
å				ÇĞ	
S.	Ŷ		Ŷ		
R,	Ŷ	0			0
Re	P	P	P		Ŷ
R ⁵		Ŷ			Ŷ
R4		P			
R³		0			
R ²					
-X					
化合物	204	205	206	207	208

[0057]

_			·		
R ¹²		P	Ŷ		
R1		· 	P		
R ₁₀		P	P	Ŷ	0
a.	Ŷ	9	Ŷ	Ŷ	
Re					
R7					
R ⁶				0	
R	<u> </u>				
¥	P	Ę\$	-(30)	9	10,7 ×
٦,	£ £	\$ (2)	SCH ₃ SCH ₃	9	CH, SCH,
R²	ਝੁੰ	I	SCH ₃	Ì	ਤੰ
<u>ج</u>	ъ́б	I	scн ₃	I	સ્
化合物	209	210	211	. 212	. 213

[0058]

R ¹²		\$	Ŷ		
R11					
R 10					
a _B					Ŷ
Rå			D		
R				DO	OO
R ⁶		0		0	
RŞ		Ŷ	P	Ŷ	
A			970	IZ	
R ₃		S.Z	970	IZ	
R ²	СН3	I	I	I	сн3 сн3
.	СН3	Ι	Ι	E	G.
化合物	214	215	216	217	218

[0059]

	1	,		 _		
R ¹²		Ŷ		9		
<u>-</u> E		9		9		P
R ¹⁰		P		0		Ŷ
g.				0		0
g.			0		0	
R ⁷					9	
R ⁶						
R³					⟨ _	
₽.	CS	ă	NO ₂	I	ğ	I
R3	S	ă	NO2	I	ъ.	Ŧ
R²	I	I	Ι	CN	I	ರ
æ	I	I	I	CN	Ŧ	ರ
完 金	219	220	221	222	223	224

[0060]

化合物	R¹	R ²	R³	Α,	P.	Re	R ⁷	P.	S.	R ⁵	F. 12	R ¹²
225			(Ŷ	Ŷ	P	Ŷ	Ι	±	I	I
226			()			P	0	\tilde{\pi}	SCH3	SCH ₃	Ξ	Ι
227	NO CO	S. C.	0		0	P	9	0	± ·	π	CH3	СН3
228	0	0	NO ₂	NO ₂		0	\tilde{\pi}		СН3	СН3	Ξ	Ι
229			NH ₂	NH ₂					Ŧ	Ξ	I	r

[0061]

_	<u> </u>			T	
R. 2	I	r	СН3	x	_ I
R.	Ξ	I	CH³	Ι	Ξ
R 10	x	SCH ₃	T	CH3	Ξ
æ	工	SCH ₃	Ι	CH	I .
R			P	P	0
Α,	0	Ŷ	•	P	0
S.		Ŷ	Ŷ	0	0
R°		Ŷ			0
R.				CH3 CH3	
R³				CH ₃ CH ₃	
R ²	M, CH,	CH3 H3C CH3	(H) (H) (H) (H)	0	0
R¹	H, C, C,	CH3 H3CCH3	₹ _₹ -€	0	\$
化合物	230	231	232	234	235

【0062】有機EL素子は、陽極と陰極間に一層もしくは多層の有機化合物薄膜を形成した素子である。一層型の場合、陽極と陰極との間に発光層を設けている。発光層は、発光材料を含有し、それに加えて陽極から注入した正孔もしくは陰極から注入した電子を発光材料まで輸送させるために正孔注入材料、正孔輸送材料もしくは電子注入材料、電子輸送材料を含有しても良い。電子注入材料とは陰極から電子を注入されうる能力を持つ材料

であり、電子輸送材料とは注入された電子を発光層へ輸送する能力を持つ材料である。正孔注入材料とは、陽極から正孔を注入されうる能力を持つ材料であり、正孔輸送材料とは、注入された正孔を発光層へ輸送する能力を持つ材料である。

【0063】多層型としては、陽極 正孔注入帯域 発 光層 陰極、陽極 発光層 電子注入帯域 陰極、陽極 正孔注入帯域 発光層/電子注入帯域 陰極の多層構 成で積層した有機EL素子がある。

【0064】本発明の一般式[1]で示される化合物は、固体状態において強い蛍光を持つ化合物であり、電界発光性に優れているので、発光材料として発光層内で使用することができる。また、一般式[1]の化合物は、発光層内においてドーピング材料として発光層中にて最適の割合でドーピングすることにより、高い発光効率および発光波長の最適な選択が可能である。更に、一般式[1]の化合物は、正孔もしくは電子等のキャリアを輸送することが出来るが、正孔輸送性がより優れているので、正孔注入層として使用することが出来る。正孔注入帯域が二層以上で構成される場合、いずれの正孔注入層にも使用することが出来る。

【0065】発光層のホスト材料に、ドービング材料(ゲスト材料)として一般式[1]の化合物を使用して、発光輝度が高い有機EL素子を得ることもできる。一般式[1]の化合物は、発光層内において、ホスト材料に対して0.001重量%~50重量%の範囲で含有されていることが望ましく、更には0.01重量%~10重量%の範囲が効果的である。

【0066】一般式[1]の化合物と併せて使用できるホスト材料としては、キノリン金属錯体、オキサジアゾール、ベンゾチアゾール金属錯体、ベンゾオキサゾール金属錯体、ベンゾイミダゾール金属錯体、トリアゾール、イミダゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、スチルベン、ブタジエン、ベンジジン型トリフェニルアミン、スチリルアミン型トリフェニルアミン、ジアミノアントラセン型トリフェニルアミン、ジアミノフェナントレン型トリフェニルアミン、デントラキノジメタン、ジフェノキノン、チアジアゾール、テトラゾール、ペリレンテトラカルボン酸、フレオレニリデンメタン、アントラキノジメタン、トリフェニレン、アントロン等とそれらの誘導体、ボリビニルカルバゾール、ボリシラン等の導電性高分子の高分子材料等がある。

【0067】更に、一般式[1]の化合物をホスト材料として、他のドーピング材料を使用して発光色を変化させることも可能である。一般式[1]と共に使用されるドーピング材料としては、アントラセン、ナフタレン、クリレン、テトラセン、コロネン、クリレン、ペリレン、フタロペリレン、オースクロペリレン、ペリレン、アトラフェニルブタジエン、クマリン、オキサジアゾール、アルダジン、シクをジエン、クマリン、オキサジアゾール、ピラジン、シクを当な、ギーン、ジフェニルエチレン、ビニルアントボリスチリル、ピラン、カルバゾール、ビラン、ボート化オキシノイド化合物、キナクリドン、ルブレン等およびそれら

の誘導体があるが、これらに限定されるものではない。 【0068】発光層には、発光材料およびドーピング材料に加えて、必要があれば正孔注入材料や電子注入材料を使用することもできる。

【0069】有機EL素子は、多層構造にすることによりクエンチングによる輝度や寿命の低下を防ぐことができる。また、必要があれば、発光材料、ドーピング材料、キャリア注入を行う正孔注入材料や電子注入材料を二種類以上組み合わせて使用することも出来る。更に、正孔注入層、発光層および電子注入層はそれぞれ二層以上の層構成により形成されていてもよく、正孔もしくは電子が効率よく電極から注入され、効率よく層中で輸送され得る素子構造が選択される。

【0070】有機EL素子の陽極に使用される導電性材料としては、4eVより大きな仕事関数を持つものが適しており、炭素、アルミニウム、バナジウム、鉄、コバルト、ニッケル、タングステン、銀、金、白金、パラジウム等およびそれらの合金、ITO基板、NESA基板と称される酸化スズ、酸化インジウム等の酸化金属、更にはポリチオフェンやポリピロール等の有機導電性樹脂が用いられる。

【0071】陰極に使用される導電性材料としては、4 e V より小さな仕事関数を持つものが適しており、マグネシウム、カルシウム、錫、鉛、チタニウム、イットリウム、リチウム、ルテニウム、マンガン等およびそれらの合金が用いられる。合金としては、マグネシウム/銀、マグネシウム/インジウム、リチウム/アルミニウム等が代表例として挙げられるが、これらに限定されるものではない。合金の比率は、加熱の温度、雰囲気、真空度により制御され適切な比率が選択される。陽極および陰極は、必要があれば二層以上の層構成により形成されていても良い。

【 0 0 7 2】有機EL素子では、効率良く発光させるために、用いられる陽極、陰極のうち少なくとも一方は素子の発光波長領域において充分透明であることが望ましい。透明電極は、上記の導電性材料を使用して、蒸着やスパッタリング等の方法で所定の透光性を確保するように設定する。発光面の電極は、光透過率を 1 0%以上にすることが望ましい。

【0073】基板は、機械的、熱的強度を有し、透明であれば限定されるものではないが、例示すると、ガラス基板、ポリエチレン板、ポリエーテルサルフォン板、ポリプロピレン板等の透明性樹脂が挙げられる。

【0074】本発明に係わる有機EL素子の各層の形成は、真空蒸着、スパッタリング等の乾式成膜法やスピンコーティング、ディッピング等の湿式成膜法の何れの方法でも適用することができる。膜厚は特に限定されるものではないが、各層は適切な膜厚に設定する必要がある。膜が厚すぎると、一定の光出力を得るために大きな

印加電圧が必要になり効率が悪くなり、膜が薄すぎると ピンホール等が発生し、電圧を印加しても十分な発光輝 度が得られない。通常用いられる膜厚としては5 n mから10 μ m の範囲が適しているが、10 n m から0.2 μ m の範囲が更に好ましい。

【0075】湿式成膜法の場合には、各層を形成する材料をクロロホルム、テトラヒドロフラン、ジオキサン等の適切な溶媒に溶解あるいは分散して有機化合物薄膜を形成する。

【0076】乾式あるいは湿式成膜法から調製される何れの薄膜においても、成膜性向上、ピンホール防止等の目的の為に適切な樹脂あるいは添加剤を使用してもよい。この様な樹脂としては、ボリスチレン、ボリカーボネート、ポリアリレート、ポリエステル、ボリアミド、ポリウレタン、ポリスルフォン、ポリメチルメタクリレート、ボリメチルアクリレート、セルロース等の絶縁性樹脂、ポリーNービニルカルバゾール、ポリシラン等の光導電性樹脂、ポリチオフェン、ボリピロール等の導電性樹脂を挙げることができる。また、添加剤としては、酸化防止剤、紫外線吸収剤、可塑剤等を挙げることができる。

【0077】正孔注入材料としては、正孔を注入する能 力を持ち、発光層または発光材料に対して優れた正孔注 入効果を有し、発光層で生成した励起子の電子注入層ま たは電子注入材料への移動を防止し、かつ薄膜形成能の 優れた化合物が挙げられる。具体的には、フタロシアニ ン系化合物、ナフタロシアニン系化合物、ポルフィリン 系化合物、オキサジアゾール、トリアゾール、イミダゾ ール、イミダゾロン、イミダゾールチオン、ピラゾリ ン、ピラゾロン、テトラヒドロイミダゾール、オキサゾ ール、オキサジアゾール、ヒドラゾン、アシルヒドラゾ ン、ポリアリールアルカン、スチルベン、ブタジエン、 ベンジジン型トリフェニルアミン、スチリルアミン型ト リフェニルアミン、ジアミン型トリフェニルアミン等 と、それらの誘導体、およびポリビニルカルバゾール、 ボリシラン、導電性高分子等の高分子材料等があるが、 これらに限定されるものではない。

【0078】電子注入材料としては、電子を注入する能力を持ち、発光層または発光材料に対して優れた電子注入効果を有し、発光層で生成した励起子の正孔注入層または正孔注入材料への移動を防止し、かつ薄膜形成能の優れた化合物が挙げられる。例としては、キノリン金属錯体、オキサジアゾール、ベンゾチアゾール金属錯体、ベンゾイミダゾール金属錯体、ベンゾイミダゾール金属錯体、ベンゾイミダゾールを属錯体、アルオレノン、アントラキノジメタン、ジフェノキノン、チオピランジオキシド、オキサジアゾール、チアジアゾール、テトラゾール、ペリレンテトラカルボン酸、フレオレニリデンメタン、アントラキノジメタン、アントロン等とそれらの誘導体等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、正孔注入材料に電

子受容物質を、電子注入材料に電子供与性物質を添加することによる増感も可能である。

【0079】本発明により得られた有機EL素子の、温度、湿度、雰囲気等に対する安定性の向上の為に、素子の表面に保護層を設けたり、シリコンオイル等を封入して素子全体を保護することも可能である。

[0080]

【実施例】以下に本発明の化合物を用いた実施例を示す。本例では、混合比は全て重量比である。また電極面積2mm・2mmの有機Eし素子の特性を測定した。

【0081】実施例1

洗浄したITO電極付きガラス板上に、発光材料として表1の化合物(19)、2、5ービス(1ーナフチル)ー1、3、4ーオキサジアゾール、ボリカーボネート樹脂(帝人化成:パンライトKー1300)を1:2:1 0の重量比でテトラヒドロフランに溶解させ、スピンコーティング法により膜厚100 n mの発光層を得た。その上に、マグネシウムと銀を10:1(重量比)で混合した合金で膜厚150 n mの電極を形成して有機EL素子を得た。この素子の発光特性は、直流電圧5Vでの発光輝度50(cd/m²)、最大発光輝度580(cd/m²)、発光効率0、62(1 m/W)の発光が得られた。

【0082】実施例2

洗浄した1T〇電極付きガラス板上に、N、N'ー(3ーメチルフェニル)ーN、N'ージフェニルー1、1'ービフェニルー4、4'ージアミン(TPD)を真空蒸着して膜厚20mmの正孔注入層を得た。次いで、表1の化合物(2)を蒸着し膜厚40mmの発光層を作成し、次いでトリス(8ーヒドロキシキノリナート)アルミニウム錯体(A1q3)を蒸着して膜厚30mmの電子注入層を得た。その上に、マグネシウムと銀を10:1(重量比)で混合した合金で膜厚100mmの電極を形成して有機EL素子を得た。各層は10-4 Paの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子は直流電圧5 Vでの発光輝度580(cd/m²)、最大発光輝度13600(cd/m²)、発光効率1.6(1m、W)の発光が得られた。

【0083】実施例3

洗浄したIT〇電極付きガラス板上に、表1の化合物 (31)を塩化メチレンに溶解させ、スピンコーティング法により膜厚50nmの正孔注入型発光層を得た。次いで、ビス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート)(1-ナフトラート)ガリウム錯体を真空蒸着して膜厚40nmの電子注入層を作成し、その上に、マグネシウムと銀を10:1(重量比)で混合した合金で膜厚100nmの電極を形成して有機Eし素子を得た。電子注入層は10-4Paの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子は、直流電圧5Vでの発光輝度320(cd m²)、最大発光輝度9300(cd m

2)、発光効率1.3(1m/W)の発光が得られた。 【0084】実施例4

洗浄した1 T O 電極付きガラス板上に、表1の化合物 (41)を真空蒸着して膜厚50 n mの正孔注入型発光 層を得た。次いで、ビス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート)(p-シアノフェノラート)ガリウム錯体を真空蒸着して膜厚30 n mの電子注入層を作成し、その上に、マグネシウムと銀を10:1(重量比)で混合した合金で膜厚100 n mの電極を形成して有機EL素子を得た。各層は10 $^{-4}$ Paの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子は、直流電圧5 V での発光輝度390 (cd/m²)、最大発光輝度1390 (cd/m²)、発光効率1.4 (1 m/W)の発光が得られた。

【0085】実施例5~19

洗浄した1TO電極付きガラス板上に、4,4'-ビス

[N-(1-+7)+N-N-7] ビフェニル $(\alpha-NPD)$ を真空蒸着して膜厚30 nmの正孔注入層を形成した。次いで、発光材料として表2に示した材料を真空蒸着して膜厚30 nmの発光層を得た。次いで、ビス(2-x+N-8-ヒドロキシキノリナート)(フェノラート)ガリウム錯体を真空蒸着して膜厚30 nmの電子注入層を作成し、その上に、マグネシウムと銀を10:1 (重量比)で混合した合金で膜厚100 nmの電極を形成して有機EL素子を得た。各層は 10^{-4} Paの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子の発光特性を表2に示す。ここでの発光輝度は、直流電圧5 V印可時の輝度である。本実施例の有機EL素子は、全て最高輝度10000 (cd/m^2)以上の高輝度特性を有した。

【0086】表2

【表2】

【表2】

実施例	表1の発光材料	発光輝度 (cd/m²)	最大発光輝度 (cd/m²)	最大発光効率 (lm/W)
5	(4)	290	17500	1. 4
6	(40)	610	19700	1. 8
7	(45)	690	18700	1. 5
8	(92)	140	12900	1, 7
9	(96)	350	17200	1. 3
10	(101)	550	17300	2. 0
11	(103)	320	12600	1. 5
12	(104)	520	19900	1. 6
13	(111)	810	11300	1. 4
14	(133)	420	11200	2. 0
15	(151)	770	11500	1, 3
16	(168)	420	18200	1. 7
17	(179)	250	10700	1. 0
18	(194)	290	18300	1. 8
19	(209)	730	16900	1. 3
27	(81)	530	18200	2. 1
28	(90)	510	26300	2. 3
29	(102)	610	27900	2. 6
30	(137)	670	19900	1. 9
31	(197)	420	20600	2. 5

発光輝度は直流5V印加時の値

【0087】実施例20

Vでの発光輝度840 (cd/m²)、最大発光輝度1 3200 (cd/m²)、発光効率1.9 (lm/W) の発光が得られた。

【0088】実施例21

洗浄したIT〇電極付きガラス板上に、4、4、ービス [Nー(1ーナフチル)ーNーフェニルアミノ] ビフェニル (αーNPD) を真空蒸着して膜厚20mmの正孔注入層を得た。次いで、表1の化合物(26)を真空蒸着し膜厚40mmの発光層を作成し、次いでトリス(8ーヒドロキシキノリナート)アルミニウム錯体(Al93)を蒸着して膜厚30mmの電子注入層を得た。その上にまず、フッ化リチウム(LiF)を0.5mm、さらにアルミニウム(Al)を200mm真空蒸着によって電極を形成して有機EL素子を得た。各層は10-4 P

aの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した、この素子は直流電圧5 Vでの発光輝度300 (cd m²)、最大発光輝度17400 (cd m²)、発光効率1.9 (1m W)の発光が得られた。

【0089】実施例22

ITO電極と表1の化合物(201)の間に、銅フタロシアニンの膜厚5 n mの正孔注入層を設ける以外は、実施例3と同様の方法で有機E L素子を作製した。この素子は、直流電圧5 Vで発光輝度580(cd m²)、最大発光輝度16200(cd /m²)、発光効率1.7(1 m. W)の発光が得られた。

【0090】実施例23

【0091】実施例24

発光層として、表1の化合物(13)と(15)を2:3の重量比率で蒸着した膜厚30nmの薄膜を設ける以外は、実施例5と同様の方法で有機EL素子を作製した。この素子は、直流電圧5Vでの発光輝度900(cd/m²)最大発光 輝度21700(cd/m²)、発光効率2.5(1m/W)の発光が得られた。

【0092】実施例25

発光層として、表1の化合物(24)とトリス(8-ヒドロキシキノリナート)アルミニウム錯体(A1q3)を1:10の重量比率で蒸着した膜厚30nmの薄膜を設ける以外は、実施例5と同様の方法で有機Eし素子を作製した。この素子は、直流電圧5Vでの発光輝度360(cd m²)、最大発光輝度18900(cd m²)、発光効率2.2(1m/W)の発光が得られた。【0093】実施例26

発光層として、表1の化合物(68)と4、4、-ビス(β , β -ジフェニルビニル)ビフェニルを3:100の重量比率で蒸着した膜厚30nmの薄膜を設ける以外は、実施例5と同様の方法で有機Eし素子を作製した。この素子は、直流電圧5Vでの発光輝度440(cd m^2)最大発光輝度23500(cd m^2)、発光効率2.5(1m W)の発光が得られた。

【0094】実施例27~31

発光層として、表2に示した化合物と4、4 ービス [N-(9-フェナントリル)-N-フェニルアミノ] ビフェニルを1:20の重量比率で蒸着した膜厚30nmの薄膜を設ける以外は、実施例5と同様の方法で有機 E L 素子を作製した。この素子の発光特性を表2に示す。ここでの発光輝度は、直流電圧5 V 印可時の輝度で

ある。本実施例の有機Eし素子は、全て最高輝度150 00(cd m²)以上の高輝度特性を有した。

【0095】実施例32

発光層として、表1の化合物(227)と4-(ジシア ノメチレン)-2-メチル-6-(p-ジメチルアミノ スチリル)-4H-ピラン(DCM)を100:3の重 量比率で蒸着した膜厚30nmの薄膜を設ける以外は、 実施例5と同様の方法で有機EL素子を作製した。この 素子は、直流電圧5Vでの発光輝度880(cd m²)最大発光 輝度15000(cd/m²)、発光効 率1.8(1m) W)の発光が得られた。

【0096】実施例33

洗浄した1TO電極付きガラス板上に、銅フタロシアニ ンを真空蒸着して、膜厚50nmの正孔注入層を得た。 次いで、α-NPDを真空蒸着して、膜厚30mmの第 二正孔注入層を得た。さらに、表1の化合物(73)を 真空蒸着して、膜厚30mmの発光層を作成し、さらに トリス (8-ヒドロキシキノリナート) アルミニウム錯 体を真空蒸着して膜厚30nmの電子注入層を作成し、 その上に、アルミニウムとリチウムを25:1 (重量 比)で混合した合金で膜厚150nmの電極を形成し て、有機日し素子を得た。各層は10-4日aの真空中 で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子は、直 流電圧5Vでの発光輝度740(cd/m²)、最大発 光輝度18700 (c d/m²)、発光効率2.4 (1 m/W)の発光が得られた。また、この素子を3 (mA /cm²)で連続発光させたところ、3000時間以上 安定した発光を観測できた。

【0097】実施例34

洗浄したJT〇電極付きガラス板上に、表1の化合物 (19)を塩化メチレンに溶解させ、スピンコーティング法により膜厚50nmの正孔注入層を得た。次いでビス(2-メチルー8-ヒドロキシキノリナート)(フェノラート)ガリウム錯体を蒸着して膜厚70nmの電子注入型発光層を得た。マグネシウムと銀を10:1(重量比)で混合した合金で膜厚100nmの電極を形成して有機EL素子を得た。各層は 10^{-4} Paの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子は直流電圧 5 Vでの発光輝度 940 (c d/ m^2)、最大発光輝度 15900 (c d/ m^2)、最大発光輝度 15900 (c d/ m^2)、発光効率1.7 (1 m/w) の発光が得られた。

【0098】実施例35

洗浄したIT〇電極付きガラス板上に、銅フタロシアニンを真空蒸着して、膜厚50 nmの正孔注入層を得た。次いで、表1の化合物(49)を真空蒸着して、膜厚30 nmの第二正孔注入層を得た。さらに、N、N、N、N、N、ーテトラキス $[p-(\alpha,\alpha-i)x+u)$ ンル)フェニル]-9、10-アントラセンジアミンを真空蒸着して、膜厚30 nmの発光層を作成し、さらにトリス(8-ヒドロキシキノリナート)アルミニウム錯

体を真空蒸着して膜厚30mmの電子注入層を作成し、その上に、アルミニウムとリチウムを25:1(重量比)で混合した合金で膜厚150mmの電極を形成して、有機EL素子を得た。各層は10⁻⁴ Paの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子は、直流電圧5Vでの発光輝度670(cd/m²)、最大発光輝度24500(c d/m²)、発光効率2.6(1m・W)の発光が得られた。

【0099】実施例36

洗浄した 1 TO 電極付きガラス板上に、表 1 の化合物 (57)を真空蒸着して膜厚 30 nm の正孔注入層を得た。次いで、 $\alpha - \text{NPD}$ とルブレンを重量比 100:3 で共蒸着して膜厚 40 nm の発光層を作成し、次いでトリス (8-ヒドロキシキノリナート) アルミニウム 錯体 (A 1 q 3)を蒸着して膜厚 30 nm の電子注入層を得た。その上にまず、フッ化リチウム (L i F)を0.5 nm、さらにアルミニウム (A 1)を 200 nm 真空蒸着によって電極を形成して有機 10^{-4} Paの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子は直流電圧 5 V CO 死光輝度 740 (cd 10^{-4} Paの真空中で、多板温度 16400 (cd/m^2)、発光効率 1.7 (1m/W) の発光が得られた。

【0100】実施例37

洗浄したITO電極付きガラス板上に、表1の化合物 (65)を真空蒸着して、膜厚40nmの正孔注入層を 得た。次いで、 $\alpha-NPD$ を真空蒸着して、膜厚10n mの第二正孔注入層を得た。さらに、トリス(8-Lド ロキシキノリナート) アルミニウムと3-(2'-ベン ゾチアゾリル) - 7 - ジエチルアミノクマリン (クマリ ン6)を重量比100:2で共蒸着して膜厚30nmの 発光層を作成し、さらにビス(2-メチル-8-ヒドロ キシキノリナート) (フェノラート) ガリウム錯体を真 空蒸着して膜厚30 n mの電子注入層を作成し、その上 に、アルミニウムとリチウムを25:1 (重量比)で混 合した合金で膜厚150nmの電極を形成して、有機E L素子を得た。各層は10-4Paの真空中で、基板温度 室温の条件下で蒸着した。この素子は、直流電圧5Vで の発光輝度860 (cd/m²)、最大発光輝度281 00(c d/m²)、発光効率2.3(1m/W)の発 光が得られた。

【0101】実施例38

洗浄した I T O 電極付きガラス板上に、表 1 の化合物(199)を真空蒸着して、膜厚 4 0 n mの正孔注入層を得た。次いで、表 1 の化合物(49)を真空蒸着して、膜厚 1 0 n mの第二正孔注入層を得た。さらに、4、4、- ビス(β , β -ジフェニルビニル)ビフェニルを真空蒸着して膜厚 3 0 n mの発光層を作成し、さらにビス(2-メチル -8-ヒドロキシキノリナート)(フェノラート)ガリウム錯体を真空蒸着して膜厚 3 0 n mの電子注入層を作成し、その上に、マグネシウムと

銀を10:1(重量比)で混合した合金で膜厚100nmの電極を形成して有機EL素子を得た。各層は10-4 Paの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子は、直流電圧5Vでの発光輝度380(cd/m²)、最大発光輝度24300(cd/m²)、発光効率2.4(1m·W)の発光が得られた。

【0102】実施例39

洗浄したITO電極付きガラス板上に、4,4'ービス [N- (1 - ナフチル) - N-フェニルアミノ] ビフェ ニル(α-NPD)を真空蒸着して膜厚30nmの正孔 注入層を形成した。次いで、トリス(8-ヒドロキシキ ノリナート) アルミニウムと3-(2' -ベンゾチアゾ リル) - 7 - ジエチルアミノクマリン (クマリン6) を 重量比100:2で共蒸着して膜厚30nmの発光層を 得た。次いで、表1の化合物(204)を真空蒸着して 膜厚30mmの電子注入層を作成し、その上に、アルミ ニウムとリチウムを25:1 (重量比)で混合した合金 で膜厚150mmの電極を形成して有機EL素子を得 た。各層は10-4Paの真空中で、基板温度室温の条件 下で蒸着した。この素子は、直流電圧5Vでの発光輝度 290 (cd/m²)、最大発光輝度19700 (cd /m²)、発光効率2.6(1m/W)の発光が得られ た。

【0103】実施例40

洗浄した I T O 電極付きガラス板上に、2,3,6, 7,10,11-ヘキサメトキシトリフェニレンを真空 蒸着して膜厚30nmの正孔注入層を形成した。次い で、N, N, N', N'-テトラーp-ビフェニリルー 1.4-ナフタレンジアミンを真空蒸着して膜厚30n mの発光層を得た。次いで、表1の化合物(217)を 真空蒸着して膜厚10 nmの第二電子注入層を作成し、 さらにビス (2ーメチルー8-ヒドロキシキノリナー ト)(フェノラート)ガリウム錯体を真空蒸着して膜厚 30 n mの第一電子注入層を作成した。その上に、マグ ネシウムと銀を10:1(重量比)で混合した合金で膜 厚100mmの電極を形成して有機EL素子を得た。各 層は10-4Paの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸 着した。この素子は、直流電圧5Vでの発光輝度760 (cd/m²)、最大発光輝度25400(cd/ m²)、発光効率2.9(1m/W)の発光が得られ た。

【0104】実施例41

洗浄したITO電極付きガラス板上に、4.4'ービス [Nー(9ーフェナントリル)ーNーフェニルアミノ] ビフェニルを真空蒸着して膜厚30nmの正孔注入層を形成した。次いで、表1の化合物(235)とN、N'ージメチルキナクリドンを重量比150:1で共蒸着して膜厚40nmの発光層を得た。次いで、表1の化合物(227)を真空蒸着して膜厚30nmの電子注入層を作成した。その上に、マグネシウムと銀を10:1(重

量比)で混合した合金で膜厚100 nmの電極を形成して有機EL素子を得た。各層は10 iPaの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子は、直流電圧5 V での発光輝度710 (cd mi)、最大発光輝度35000 (cd mi)、発光効率4.6 (lm W)の発光が得られた。

【0105】比較例1

発光層として、5、6、11、12-テトラフェニルナフタセン(ルブレン)を真空蒸着した膜厚30 n mの薄膜を設ける以外は、実施例5と同様の方法で有機E L 素子を作製した。この素子は、直流電圧5 V での発光輝度50 (cd/m²)最大発光輝度1880 (cd/m²)、発光効率0、3 (1 m/W)の発光であった。【0106】比較例2

発光層として、5,6,11,12-テトラビフェニリル-2,3,8,9-テトラフェニルナフタセンを真空蒸着した膜厚30nmの薄膜を設ける以外は、実施例20と同様の方法で有機EL素子を作製した。この素子は、直流電圧5Vでの発光輝度270(cd/m²)最大発光輝度2400(cd/m²)、発光効率0,25(1m/W)の発光であった。

【0107】比較例3

発光層として、5、6、11、12-テトラビフェニリルナフタセンと4、4'ービス[N-(9-フェナントリル)-N-フェニルアミノ] ビフェニルを1:20の重量比率で蒸着した膜厚30nmの薄膜を設ける以外は、実施例27と同様の方法で有機EL素子を作製した。この素子は、直流電圧5Vでの発光輝度340(cdm²)最大発光輝度7200(cdm²)、発光効率0、95(1m. W)の発光であった。

【0108】比較例4

発光層として、2.3.5.6.8.9.11.12-オクタフェニルナフタセンとDCMを100:3の重量 比率で蒸着した膜厚30nmの薄膜を設ける以外は、実施例32と同様の方法で有機EL素子を作製した。この素子は、直流電圧5Vでの発光輝度170(cdm²)最大発光輝度5400(cd/m²)、発光効率0.85(1m/W)の発光であった。

【0109】本実施例で示された有機EL素子は、二層型以上の素子構成において、最大発光輝度10000(cd/m²)以上の発光が得られ、全て高い発光効率を得ることができた。本実施例で示された有機EL素子について、3(mA/cm²)で連続発光させたところ、1000時間以上安定な発光を観測することができた。

【0110】本発明の有機EL素子は発光効率、発光輝度の向上と長寿命化を達成するものであり、併せて使用される発光材料、ドーピング材料、正孔注入材料、電子注入材料、増感剤、樹脂、電極材料等および素子作製方法を限定するものではない。

[0111]

【発明の効果】本発明の有機Eし素子用材料に用いて作成した有機Eし素子は、従来に比べて高い発光効率で高輝度であり、長い発光寿命を持つ。特に発光材料に使用した場合には、非常に高特性の素子を作成でき、壁掛けテレビ等のフラットパネルディスプレイや平面発光体として好適に使用することができる。故に、複写機やプリンター等の光源、液晶ディスプレイや計器類等の光源、表示板、標識灯等への応用が可能である。長寿命の有機Eし素子を得ることができる。

